



PCT/CH 2004/00052

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 09 FEB 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 02. Feb. 2004

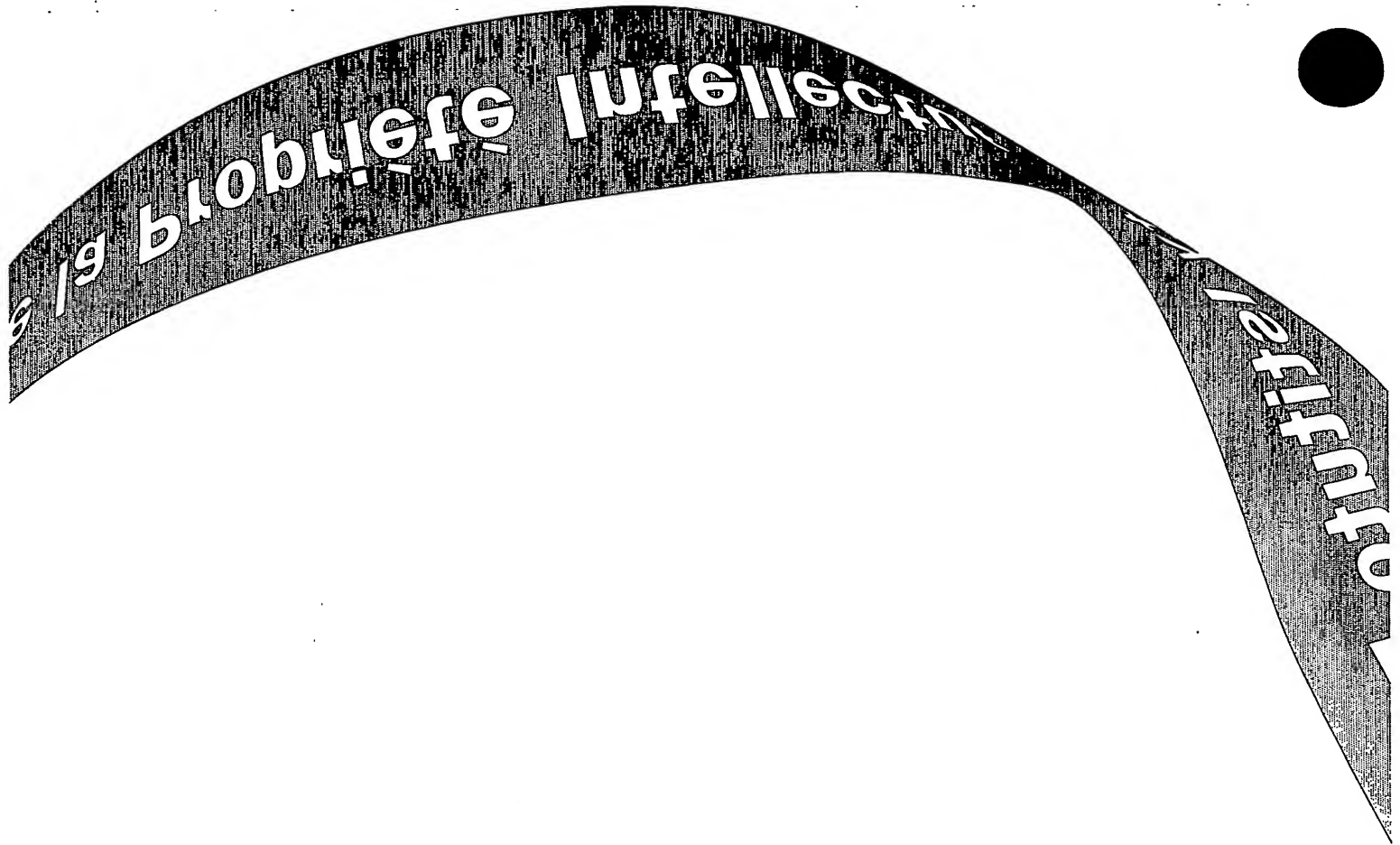
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 00149/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Titel:

Verfahren zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik aus einem Borazinprecursor, nach diesem Verfahren hergestellte Keramik sowie Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Keramik.

Patentbewerber:

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Rämistrasse 101
8092 Zürich

Vertreter:

Isler & Pedrazzini AG
Gotthardstrasse 53
8023 Zürich

Anmeldedatum: 03.02.2003

Voraussichtliche Klassen: C04B

Eidg. Technische Hochschule
Zürich

5

**Verfahren zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik aus einem
Borazinprecursor, nach diesem Verfahren hergestellte Keramik sowie Verwendung der
nach diesem Verfahren hergestellten Keramik**

10

Die Herstellung von Keramiken und insbesondere Hochleistungskeramiken aus Borazin-
precursoren sind bekannt. Nitrid- und Carbonitrid-Keramiken mit Bor und Silicium sind insbe-
sondere aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität und Oxidationsbeständigkeit von besonderer
15 Bedeutung.

Aus der WO 02/22625 sind hochtemperaturstabile Siliciumborcarbidnitrid-Keramiken aus
Silylalkylborazinen sowie Verfahren zu deren Herstellung bekannt geworden. Die als Precursor
verwendeten Borazine weisen jeweils das Strukturelement Si-C-B-N auf. Zur Herstellung einer
20 Siliciumborcarbidnitrid-Keramik wird ein Silylalkylboran in einer inerten oder einer ammoniak-
haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen -200°C und $+2000^{\circ}\text{C}$ pyrolysiert. Anschlies-
send wird in einer inerten oder ammoniakhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen
 800°C und 2000°C calziniert. In einer solchen Keramik sollen N-Si-C-B-N-Struktureinheiten
vorliegen.

25

Aus der Dissertation ETH Nr. 14179 von Anja Krummland sind neue Molekulare und polymere
Vorläufer für B/N/C/Si-Keramiken bekannt geworden. Zur Herstellung dieser Keramiken wird
von B-Triethinylborazin ausgegangen. Durch katalytische Hydrosilylierung werden Borazine als
Precursor hergestellt. Insbesondere wird B-Tris(silylvinyl)borazin mit hydrolysierbaren SiCl_3 -
30 und Si(OR)_3 -Gruppen über einen Sol-Gel-Prozess und über eine Ammonolyse vernetzt. Die dar-
aus resultierenden Keramiken sollten hart, amorph und homogen sowie bis mindestens 1500°C
stabil sein. Diese Keramiken enthalten jedoch in der Regel Nebenprodukte, die schwierig zu ent-
fernen sind. Die Herstellung einer reinen Keramik ist damit vergleichsweise aufwändig. Als
Nebenprodukt tritt beispielsweise und insbesondere NH_4Cl auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der genannten Art zu schaffen, das die oben genannten Nachteile vermeidet. Das Verfahren soll trotzdem eine vergleichbar hohe Ausbeute ermöglichen.

- 5 Das Verfahren ist dadurch gelöst, dass der Borazinprecursor B-Tris(sylilvinyl)borazin ist und dieses durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt wird. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die nach diesem Verfahren hergestellte Keramik im Wesentlichen porenfrei ist und bei der Umwandlung in eine Hochtemperaturkeramik nur minimal schrumpft. Der verwendete Borazinprecursor ist bei Raumtemperatur flüssig und kann damit besonders gut verarbeitet werden. Bei-
10 spielsweise kann dieser Borazinprecursor durch Streichen mit einem Pinsel oder durch Spritzen appliziert werden.

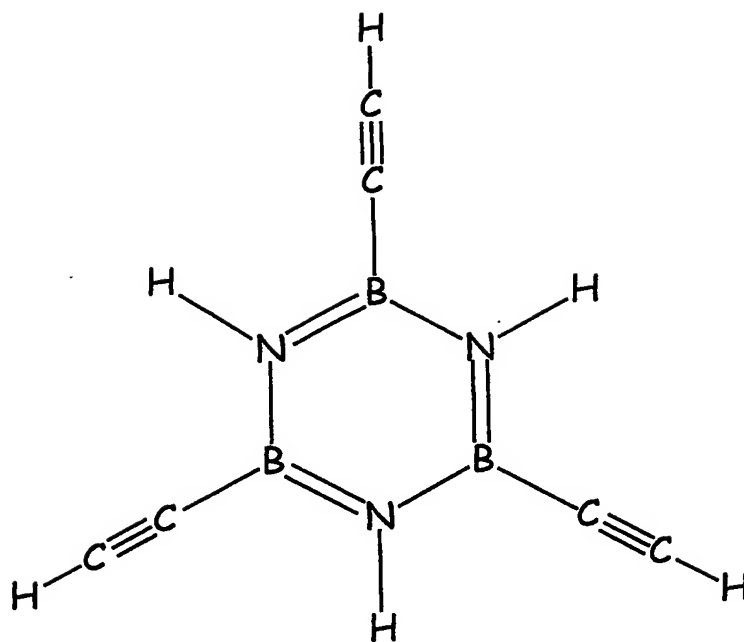
- Die Reinheit der erhaltenen Keramik ist überraschend hoch und bei der Pyrolyse gibt es ausser Wasserstoff im Wesentlichen keine weiteren gasförmigen Abgangsprodukte. Zudem ist die Aus-
15 beute überraschen hoch. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens wird auch darin gesehen, dass keine Vernetzung und Polymerbildung erforderlich ist. Der Borazinprecursor kann direkt durch die Pyrolyse in Keramik umgewandelt werden. Durch eine Behandlung bei höherer Temperatur ist eine Umwandlung in eine Hochtemperaturkeramik ohne weiteres mög-
lich.

- 20 Es hat sich zudem überraschend gezeigt, dass die nach diesem Verfahren hergestellte Keramik halbleitende Eigenschaften besitzt. Die hohe Leitfähigkeit ergibt sich durch die vorhandenen Doppelbindungen und durch die weitgehende Freiheit von Sauerstoff. Die erfindungsgemässe Keramik eignet sich insbesondere zur Herstellung von Heizelementen, die besonders luftstabil
25 sind. Eine weitere vorteilhafte Anwendung ist die antistatische Beschichtung beispielsweise der Innenseite von Rohren. Mit einer solchen Beschichtung kann eine statische Aufladung vermieden werden. Die Beschichtung ist zudem vergleichsweise thermisch und chemisch sehr stabil.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

- 30 Ausgangspunkt der Synthese ist Triethinylborazin gemäss Formel I.

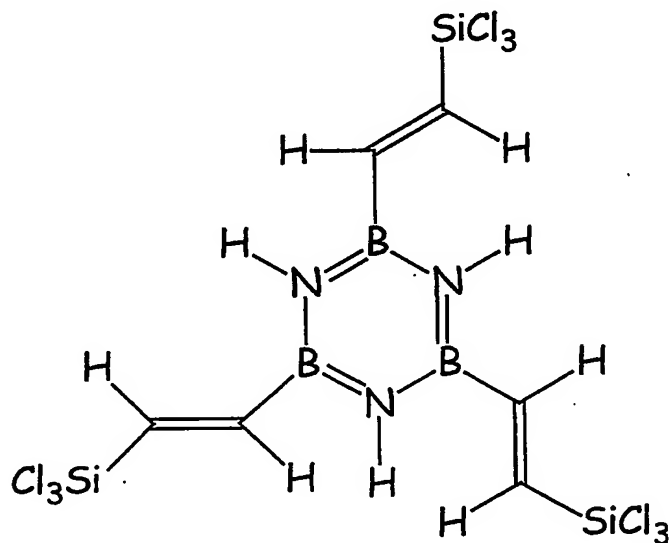
3



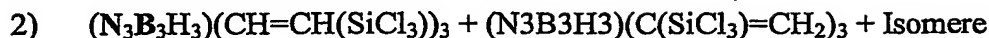
I

- 5 Die Synthese dieser Verbindung ist bekannt und beispielsweise in der EP 0570247 A1 offenbart. Aus dieser Verbindung kann B-Tris(E-trichlorsilylvinyl)borazin hergestellt werden.

Darstellung von B-tris-(E-trichlorsilylvinyl)borazin (Formel II)



II

Reaktionsgleichungen:

5	Triethinylborain	10g,	65.6 mmol
	Trichlorsilan	54.2g,	400 mmol
	Platin on carbon (1%)	1g,	0.05 mmol Pt

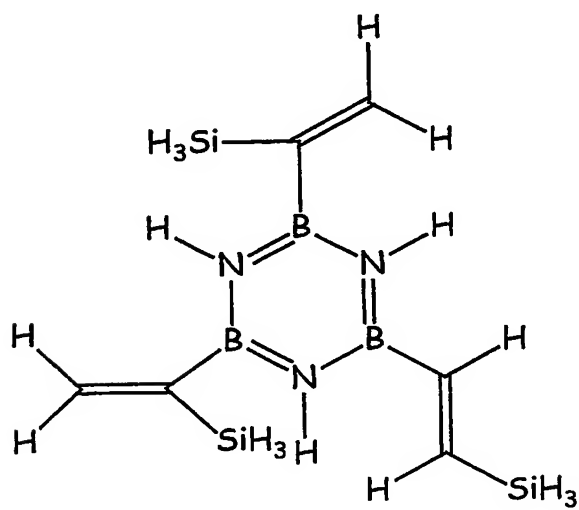
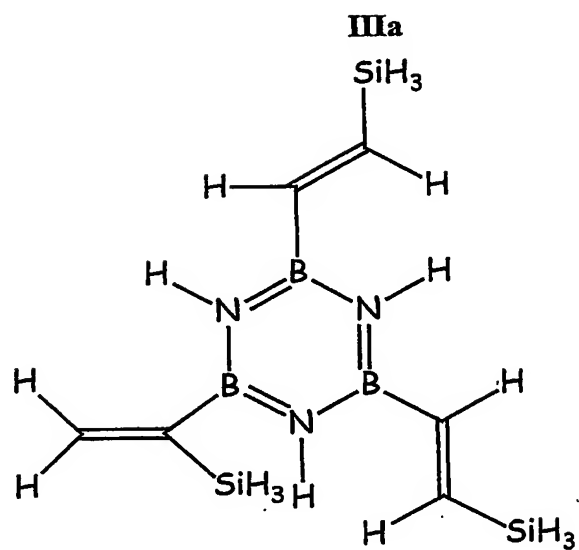
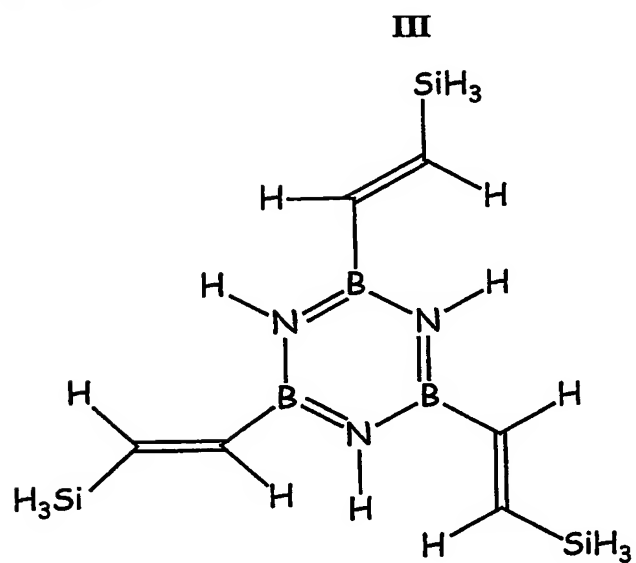
10g Triethinylborazin werden in 300mL Toluene gelöst und 1g Pt/C(1%Pt) zugegen. Dann wird
 10 über einen Tropftrichter das Trichlorsilan zugegeben und kräftig gerührt, so dass die Reaktion
 beginnt. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C über 12 Stunden reagieren die Kompo-
 nenten vollständig. Im Anschluss wird das Pt/C abfiltriert und danach überschüssiges Trichlor-
 silan und das Toluol abdestilliert. Schliesslich wird das Reaktionsprodukt am Hochvakuum ge-
 trocknet und man erhält es in quantitativer Ausbeute. Die Reindarstellung/Isolation der Ver-
 15 bindung B-tris-(E-trichlorsilylvinyl)borazin erfolgt über fraktionierte Kristallisation des Reakti-
 onsproduktes aus Hexan bei -30°C. Eine Unterscheidung der verschiedenen Isomere ist anhand
 von NMR-Spektren recht einfach möglich.

20 $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$:6.85/6.22(3J=21.3);4.60
 $^{11}\text{B-NMR}$:34.0
 $^{13}\text{C-NMR}$:137.4/154(b)
 $^{29}\text{Si-NMR}$:-3.3

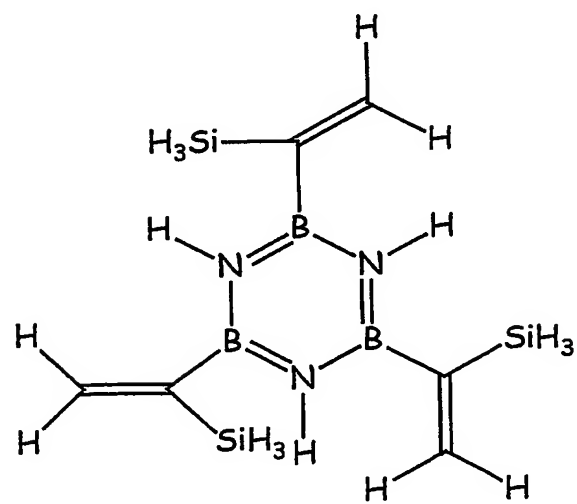
Diese Verbindung ist zudem durch eine Einkristall-Strukturanalyse belegt.

Darstellung von B-tris-(E-silylvinyl)borazin (Formel III bzw. IIIa bis IIIc)

Beispiel 1:



IIIb



IIIc

$$1) \quad 4(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiH}_3))_3 + 9 \text{AlH}_4$$


5	B-tris-(E-trichlorsilylvinyl)borazin10g,	17.9 mmol
	LiAlH ₄	1.6g, 42.1 mmol

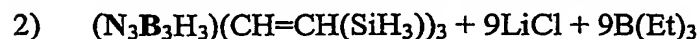
1,6g LiAlH_4 werden in 10mL THF suspendiert und auf -20°C gekühlt. Danach tropft man über etwa 1 Stunde 10g B-tris-(E-trichlorsilylvinyl)borazin, gelöst in 80mL THF, unter Beibehaltung der Temperatur zu. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird 12 Stunden weiter gerührt. Danach werden 20mL Hexan zugegeben, um überschüssiges LiAlH_4 sowie einen Teil des $\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$ auszufällen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 10mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wird von den Lösungsmitteln befreit und mit einem Gemisch aus 150mL Hexan und 50mL Toluol aufgenommen. Von dieser Suspension wird das Nebenprodukt LiCl wiederum abfiltriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel entfernt und man erhält eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen am Hochvakuum fest wird. Entsprechend können die Isomeren IIIa bis IIIc hergestellt werden.

$$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6): 4.26/4.96/6.38/6.75 (3J_{\text{vinyl-trans}}=21.6\text{Hz}; 3J_{\text{HSi-CH}}=2.8\text{Hz})$$
 $^{11}\text{B-NMR:} 33.4$ ¹³C-NMR:135/153.7(b) $^{29}\text{Si-NMR: -63.1 (JSi-H=199Hz)}$

Darstellung von B-tris-(E-silylvinyl)borazin

Beispiel 2:

Reaktionsgleichungen:



B-tris-(E-trichlorsilylvinyl)borazin 10g, 17.9 mmol

LiHB(Et)₃ 1M in THF 161,1 mL, 161,1 mmol LiHB(Et)₃

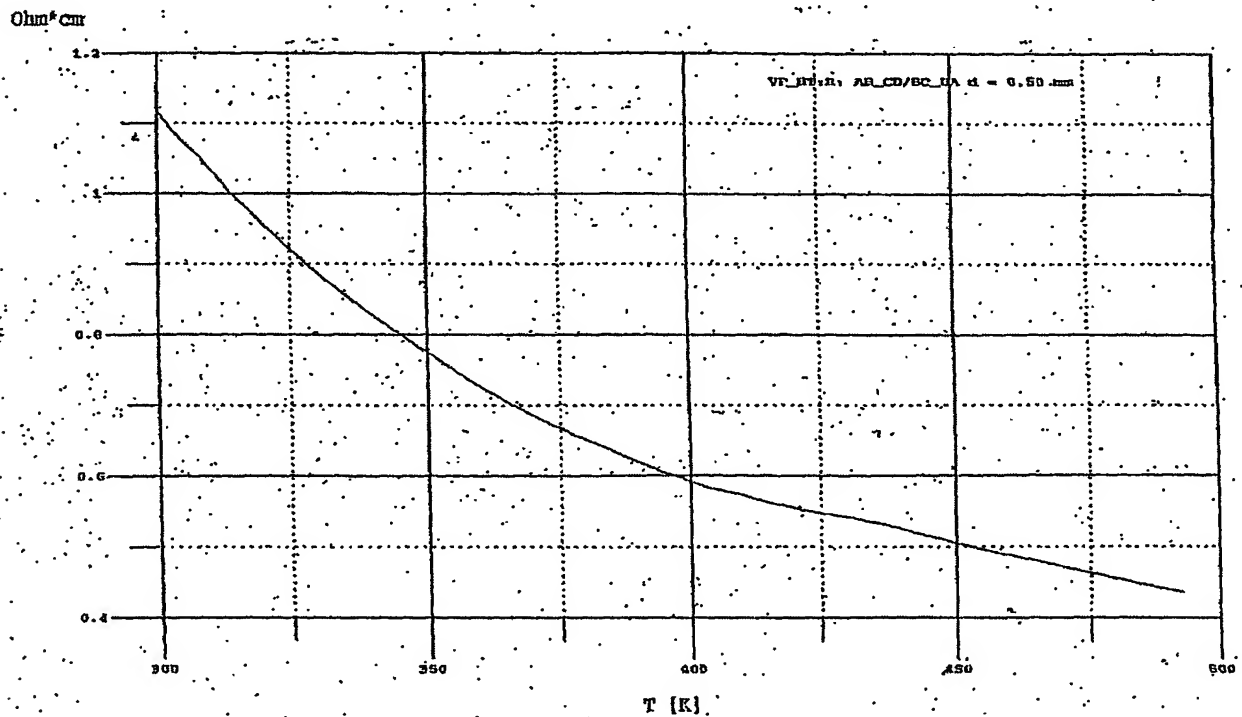
10g B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazin werden in 200mL THF gelöst und auf -50°C gekühlt. Dazu werden 161,1 mL einer 1-molar Lösung von $\text{LiHB}(\text{Et})_3$ in RHF gegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird zur vollständigen Umsetzung 12 Stunden weiter gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf ein Volumen von etwa 30 mL eingeeengt, wobei weisses LiCl beginnt auszufallen. Zur vollständigen Ausfällung des LiCl werden 100mL Toluol zugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 10mL Toluol gewaschen. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel und das Nebenprodukt Triethylboran im Vakuum abdestilliert. Auf diesem Weg können auch die Isomeren hergestellt werden.

- 10 B-tris-(E-silylvinyl)borazin ist bei Raumtemperatur nach der Beigabe bereits einer geringen Menge Lösungsmittel flüssig und kann als solche mit einem Pinsel oder durch Sprühen aufgetragen werden. Die Streicheigenschaften können mit einem geeigneten Lösungsmittel eingestellt werden. Dies ist besonders für das Auftragen von dünnen Schichten wesentlich. Ebenfalls kann hierbei eine geeignete Tixotropie eingestellt werden. Es können dadurch unterschiedliche Schichtdicken exakt gewährleistet werden. Beispielsweise können Rohrrinnenseiten mit B-tris-(E-silylvinyl)borazin oder Lösungen davon beschichtet werden.

Durch Pyrolyse von B-tris-(E-silylvinyl)borazin wird dieses in einer überraschend hohen Ausbeute in einen keramischen Stoff umgewandelt. Die keramische Ausbeute betrug gemäss den oben genannten Beispielen 93%. Die Pyrolyse erfolgt vorzugsweise mit einer Vorpyrolyse bei einer Temperatur unterhalb 1000°C und einer Pyrolyse bei einer Temperatur über 1000°C bis etwa 2000°C . Der keramische Stoff kann auch durch Pyrolyse der isomeren Verbindungen oder aus einem Isomerengemisch hergestellt werden.

- 25 Ein wesentlicher Vorteil dieser Herstellung wird darin gesehen, dass keine Vernetzung und Polymerbildung erforderlich ist. Das B-Tris(E-silylvinyl)borazin wird direkt durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt. Bei der Pyrolyse entweicht als Abbauprodukt im Wesentlichen lediglich Wasserstoff. Damit ergibt sich eine Keramik, die im Wesentlichen porenfrei und sehr dicht ist. Die Schrumpfung ist während der Pyrolyse sehr gering. Überraschend ist zudem die hohe Stabilität der Keramik, die durch eine bessere Vernetzung aufgrund der vielen Doppelbindungen erklärt werden kann. Die vergleichsweise vielen Doppelbindungen und die weitgehende Sauerstofffreiheit ergeben eine leitfähige Keramik. Dadurch ergeben sich folgende vorzugsweise Verwendungen der nach diesem Verfahren hergestellten Keramik:

Aufgrund der hohen Temperaturstabilität und der elektrischen Leitfähigkeit eignet sich die Keramik besonders für die Herstellung von Heizelementen. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemässen Keramik ergibt sich aus der nachfolgenden Messkurve.



5

Ein wesentlicher Vorteil ist auch die vergleichsweise hohe Luftstabilität der Keramik. Diese Luftstabilität ist auch bei hohen Temperaturen vorhanden.

Eine weitere vorzugsweise Verwendung ist die Herstellung von keramischen Beschichtungen.

- 10 Aufgrund der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit sind solche Beschichtungen anti-statisch. Sie sind zudem thermisch und chemisch stabil. Insbesondere können Beschichtungen der Innenseite von Rohren beispielsweise für den Transport von Flüssigkeiten hergestellt werden. Die Beschichtung erfolgt mit B-Tris(E-silylvinyl)borazin beispielsweise durch Streichen oder Sprühen. Ebenfalls können Lösungen dieser Verbindung aufgetragen werden. Die Keramik
- 15 kann zudem beispielsweise als Pulver zu bekannten Beschichtungsmitteln beigegeben werden, um beispielsweise die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Keramik eignet sich insbesondere zur Herstellung von Email, da die Keramik auch bei höheren Temperaturen bleibende Eigenschaften, insbesondere die Leitfähigkeit behält. Nach dem Auftragen wird pyrolysiert.

14933

9

Weitere Verwendungen und Anwendungen der erfindungsgemässen Keramik sind denkbar. Insbesondere können mit der Keramik verschiedene Halbleiterbauteile hergestellt werden.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik aus einem Borazinprecursor, dadurch gekennzeichnet, dass der Borazinprecursor B-Tris(silylvinyl)borazin ist und dieses durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das B-Tris(silylvinyl)borazin durch Hydrieren von B-Tris(trichlorsilylvinyl)borazin hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das B-Tris(trichlorsilylvinyl)borazin aus B-Triethinylborazin durch Hydrosilylation hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das B-Tris(silylvinyl)borazin pyrolysiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das B-Tris(silylvinyl)borazin flüssig appliziert und nachher pyrolysiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass B-Tris(silylvinyl)borazin in einem Lösungsmittel gelöst und auf Tixotropie eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass B-Tris(silylvinyl)borazin oder eine Lösung davon durch Streichen oder Spritzen appliziert und anschließend pyrolysiert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das B-Tris(silylvinyl)borazin nach einer Vorpyrolyse bei einer höheren Temperatur zwischen 1000°C und 2000°C insbesondere 1100-1300°C in eine Hochtemperaturkeramik umgewandelt wird.
9. Keramik hergestellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen porenfrei ist.

10. Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine im Wesentlichen sauerstofffreie Hochtemperaturkeramik ist.
11. Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Halbleiter ist.
12. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung eines Heizelementes.
13. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung einer Beschichtung.
14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung antistatisch ist.
15. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Innenbeschichtung, insbesondere eines Rohres ist.
16. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung eines Halbleiters.

Zusammenfassung

Zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik wird als Borazinprecursor B-Tris(silylvinyl)borazin pyrolysiert. Nach einer Vorpyrolyse wird durch eine weitere Pyrolyse bei höheren Temperaturen eine Hochtemperaturkeramik erhalten, die sehr rein und im Wesentlichen porenfrei ist. Die Keramik ist zudem weitgehend sauerstofffrei und eignet sich insbesondere als Beschichtungsmaterial und zur Herstellung von Heizelementen.

PCT Application
PCT/CH2004/000052

